

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-216999

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

---

(51)Int.Cl.	C08L 69/00
	C03C 3/17
	C03C 3/19
	C08K 3/22
	C08K 3/32
	C08K 3/38
	C08K 3/40

---

(21)Application number : 08-048342

(71)Applicant : ISHIZUKA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1996

(72)Inventor : ITO YUJI

---

(54) ANTIMICROBIAL POLYCARBONATE RESIN PRODUCT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize the antimicrobial activity by satisfying the antimicrobial activity in a region causing no significant discoloration without deteriorating the impact resistance inherent in a polycarbonate resin and, at the same time, improving the durability.

SOLUTION: An antimicrobial preparation comprising a glass compsn. comprised of P2O5: 40 to 55mol%, ZnO: 35 to 45mol%, Al2O3: 5 to 15mol%, and B2O3: 1 to 10mol%, and contg. Ag2O in an amt. of 0.3 to 1.0wt.% based on 100 pts.wt. glass compsn. is added in the form of a powder having a particle diameter of not more than 10 $\mu$ m to a polycarbonate resin in an amt. of 0.3 to 1.0wt.% based on 100g of the resin.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3271888

[Date of registration] 25.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] P2 O5 : 40-55-mol % and ZnO:35-45-mol %, aluminum 2O3 : 5-15-mol %, B-2 O3 : The antimicrobial agent which contains Ag2 O 0.3 to 1.0% of the weight to % of the 1-10-mol glass constituent 100 weight section with powder with a particle size of 10 micrometers or less The polycarbonate resin product which has antibacterial [ which is characterized by adding to polycarbonate resin at 0.3 - 1.0% of the weight per 100g of resins of a rate ].

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is for giving antibacterial to a polycarbonate resin product, and soluble glass is further used for it as an antimicrobial agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Here, it is the general term of glass which adjusted composition in consideration of chemical property, and the thing which made the silver which has antibacterial, copper, the zinc compound, etc. contain is known as that glass is physical and a thing which can make the aforementioned silver, copper, and zinc ion eluted in the constant speed defined over the arbitrary periods of several years from several hours so that soluble glass may have the controlled dissolution rate. And the eluted silver, copper, and zinc ion stick to the cell wall of bacteria or a microorganism, or check growth of bacteria and a microorganism by the so-called oligodynamic action operation by condensing in a cell, and demonstrate an antibacterial action. This soluble glass is used in all the fields that use an antimicrobial agent, and also making it compound with a synthetic-resin product, textiles, etc. is performed. In this, polycarbonate resin is rich in thermal resistance as mold goods by amorphous engineering plastics, and hygroscopicity is small, and since shock resistance is excellent, it is applied as various resin products, such as a sheet, a film, a pipe, an electrical part, a cellular phone, lighting fitting, and a handle. And in order for those products to touch a direct hand or to see them in many cases in everyday life, making \*\* which compounds an antimicrobial agent with those products give antibacterial has been required. Various methods are developed as the compound method, it produces commercially by \*\*\*\*\* from material, or also making soluble glass antibacterial by post processing adhere to a product is performed.

[0003] However, elution of an antimicrobial agent and loss might take place at this compound process, and the effect might already have faded at the time of use, and the effect might disappear from the effect period expected by disappearance in use process being intense etc. depending on the case for a short period of time. In order to cancel it, it is necessary to make the endurance over hot water, an acid, alkali, bleaching, light, the mechanical force, etc. improve. Then, while making loss at the process in connection with these into the minimum and considering as the resin product which can demonstrate an antibacterial effect enough at the time of use, development of the antimicrobial agent suitable for the purpose has been needed.

[0004] Although it is necessary to scour to a resin with shock resistance important as a mechanical characteristic like polycarbonate resin very as highly [ fabricating-operation temperature ] as 300 degrees C or more, and to reduce an addition as much as possible for the discoloration by the heat at the time of a lump, and shock-proof fall prevention on the other hand, the part and the antibacterial effect were to fall. Therefore, it was very difficult to satisfy antibacterial, without spoiling a resin property in polycarbonate resin.

[0005] Moreover, as an inorganic antimicrobial agent for some plastic molding, what made support the antibacterial zeolite which supported silver to the zeolite, a phosphoric-acid zirconium, a hydro apatite, silica-alumina magnesium, etc., and the thing which carried out occlusion of the silver complex to silica gel are mentioned from the former. Although it was little

and had the antibacterial effect about the thing of a silver system in these, discoloration took place greatly and was not what combines discoloration and antibacterial both on hot fabricating-operation temperature conditions. Although discoloration does not occur, in order to obtain antibacterial [ which is satisfied ], quite many contents were needed and shock resistance was to fall extremely by it about the thing of a zinc system.

[0006] And an applicant for this patent is what a material is the field of soluble glass, there are water resistance, a hot water resistance, light-proof discoloration nature, and washability most previously, and an antibacterial effect moreover maintains over a long period of time. There was a trouble that \*\*\*\*\* coloring was large, depending on the conditions in the case of making polycarbonate resin add, although what contains Ag<sub>2</sub>O 0.5 to 2% of the weight (refer to JP,4-338129,A) was offered to % of the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 50-mol %, MgO 44 mol %, and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> six-mol glass constituent 100 weight section, and the effect was sometimes inadequate.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves the conventional fault which was described above, and it tends to offer the resin product with which discoloration satisfied the antibacterial effect to the few field, without reducing the shock resistance which it originally has as a polycarbonate resin property. Moreover, it is going to attain stabilization of an antibacterial effect by raising endurance.

[0008] That is, it has maintained antibacterial by including endurance and Ag<sub>2</sub>O 0.5 to 2% of the weight at aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> six-mol % conventionally. In this invention, composition improvement is carried out further, and it is aluminum 2O<sub>3</sub>. An increase and further durable ZnO were able to be added and acid resistance was able to be increased. Moreover, further, although antimicrobial activity is strong, since some discoloration arises by the case at 2O<sub>1</sub> - 2 % of the weight of Ag, discoloration does not tend to be produced at all, and ZnO with some antimicrobial activity is made to contain as much as possible, and it is going to add [ in order to be the field which is not discolored and to reinforce antimicrobial activity, the composition which contained Ag<sub>2</sub>O proper tends to be offered, and ] the antimicrobial agent proper to polycarbonate resin.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The polycarbonate resin product which has antibacterial [ of this invention ] P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 40-55-mol % and ZnO:35-45-mol %, aluminum 2O<sub>3</sub> : 5-15-mol %, B-2 O<sub>3</sub> : It is characterized by being powder with a particle size of 10 micrometers or less, and adding the antimicrobial agent which contains Ag<sub>2</sub>O 0.3 to 1.0% of the weight to % of the 1-10-mol glass constituent 100 weight section to polycarbonate resin at 0.3 - 1.0% of the weight per 100g of resins of a rate.

[0010]

[Embodiments of the Invention] Here, becoming the point of composition is ZnO which raises antibacterial and acid resistance, and aluminum 2O<sub>3</sub> which raises acid resistance. It is little B-2 O<sub>3</sub> so that it may contain mostly as much as possible. It adds and is P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-aluminum 2O<sub>3</sub>. It is having braced glass structure. And in order to compensate the weak antimicrobial activity of ZnO, it is in having carried out little addition of the Ag<sub>2</sub>O within limits which are not discolored.

[0011] When the particle size of an antimicrobial agent is larger than 10 micrometers, its 5 micrometers or less are good desirably well [ in order to reduce shock resistance ]. Moreover, as for the addition to the resin of an antimicrobial agent, it is good to add at 0.3 - 1.0% of the weight per 100g of resins of a rate. At less than 0.3 % of the weight, it is because sufficient antibacterial effect is not acquired, and when 1 % of the weight is exceeded conversely, it is for shock resistance to fall. Desirably, it is good to add at 0.4 - 0.6% of the weight of a rate.

[0012] Next, when the reason for limitation of each composition range of an antimicrobial agent is shown below, it is P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during glass composition. It is because hygroscopicity arises in case pulverization is carried out to it being more than 55 mol %, and pulverizing becomes impossible by secondary condensation, and is because non-melting and devitrification of aluminum 2O<sub>3</sub> and ZnO arise less than [ 40 mol % ] and quality becomes unstable conversely. It is because non-melting and devitrification of ZnO arise that ZnO is more than 45 mol %, and is for an acid-proof fall and the fall of an antibacterial effect in less than [ 35 mol % ]. aluminum 2O<sub>3</sub> It is aluminum 2O<sub>3</sub> that it is more than 15 mol %. It is because non-melting and devitrification arise, and is

because acid resistance falls less than [ 5 mol % ]. Moreover, B-2 O<sub>3</sub> It is because it leads that it is more than 10 mol % to an acid-proof fall, and is because non-melting and devitrification of aluminum 2O<sub>3</sub> and ZnO arise less than [ 1 mol % ]. Ag<sub>2</sub> O needs to be 0.3 % of the weight - 1.0 % of the weight from an antibacterial field to the glass constituent 100 weight section. It is because discoloration arises that Ag<sub>2</sub> O is 1.0 % of the weight or more, and is because the antibacterial effect is weak at 0.3 or less % of the weight. Therefore, an addition can be reduced as much as possible by considering as the antimicrobial agent which has these endurance, and it makes discoloration and antibacterial satisfied also in the range in which shock resistance is not almost reduced by it.

[0013]

[Example]

(Example 1) The raw material prepared P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>, ZnO, aluminum 2O<sub>3</sub>, B-2 O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub> O, and Na<sub>2</sub> O, and it fused them at about 1300 degrees C so that it might become the composition conditions of example \*\* and example of comparison \*\*, as shown in Table 1. The ball mill ground this and it was made the particle size of 5 micrometers. Moreover, Ag-zeolite (Ag:2.5 % of the weight) and Zn-zeolite (Zn:10 % of the weight) were used as example of comparison \*\*, and example of comparison \*\*, respectively.

[0014]

[Table 1]

組 成 物	実施例①	比較例①	比較例②	比較例③
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (モル%)	47	—	Ag-ゼオライト (Ag:2.5重量%)	Zn-ゼオライト (Zn:10重量%)
ZnO (モル%)	39	30		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)	10	—		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (モル%)	4	60		
Na <sub>2</sub> O (モル%)	—	10		
Ag <sub>2</sub> O (重量%)	0.5	—		

[0015] 0.5 % of the weight per 100g of resins, 1.0 % of the weight, and the white fabrication plate added 1.5% of the weight were created for the antimicrobial agent of example [ of Table 1 ] \*\* and example of comparison \*\* - \*\* to polycarbonate resin, respectively, and discoloration, antibacterial test, and shock resistance were performed in the following ways. In addition, since the discoloration degree was large about example of comparison \*\*, it did not create about 1.5 % of the weight.

[0016] Although it scoured, the brown degree at the time of a lump was observed visually and discoloration was not accepted at all to be the small thing of discoloration, and a large thing, the three-stage estimated discoloration nature, and it also measured deltaE (color difference). On the other hand, antibacterial is Escherichia coli 4x10<sup>5</sup>, respectively. An individual/ml, and Staphylococcus aureus 4x10<sup>5</sup> The lap of the 1 / the 50 concentration nutrient broth which carries out an individual / ml content was dropped and carried out to the plate, fungus liquid was probed after 35 degrees C and 24Hr cultivation, and counting of the number of micro organisms was carried out after cultivation in the agar medium. Moreover, any bacillus is the judgment 1x10<sup>3</sup> O and except [ it ] were displayed as x as what has an antibacterial effect with both bacilli in the thing of under an individual/ml. Shock resistance was measured based on the Izod impact test (3.2mm in Izod, a notch, thickness) of JIS7110-1984 rigid plastic. In addition, the shock resistance of the forming plate which has not added the antimicrobial agent was 85.1 kg-cm/cm. Those results are shown in Table 2.

[0017]

[Table 2]

		実施例 ①			比較例 ①			比較例 ②		比較例 ③		
抗菌剤添加量 [重量%]		0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.5
線込み時変色		小	小	大	なし	なし	なし	大	大	なし	なし	なし
ΔE (色差)		1.1	2.0	3.2	0.1	0.2	0.2	8.2	15.1	0.2	0.3	0.4
抗菌効果	大腸菌 (個/ml)	<1×10 <sup>3</sup>	<1×10 <sup>3</sup>	<1×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>2</sup>	3×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	<1×10 <sup>2</sup>	4×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>3</sup>	4×10 <sup>3</sup>
	黄色ブドウ球菌 (個/ml)	<1×10 <sup>3</sup>	<1×10 <sup>2</sup>	<1×10 <sup>3</sup>	2×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>4</sup>	<1×10 <sup>2</sup>	2×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>4</sup>
	判定	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×	×
耐衝撃性 (kg・cm/cm)		82.1	79.6	14.6	82.6	76.8	20.1	80.1	79.5	81.2	80.9	39.2

[0018] In addition, it can consider that shock resistance can be maintaining shock resistance on an actual product if 75.0 kg-cm/cm is exceeded according to these conditions, and it is thought desirable to exceed 80.0 kg-cm/cm. As mentioned above, on the product, shock resistance was substantially satisfactory, and filled antibacterial, and it was only this example \*\* which has the few influence of discoloration.

[0019] (Example 2) In order to investigate the influence of shock-proof by the particle size of an antimicrobial agent, it was as of the same kind as example \*\*, and the ball mill ground using the antimicrobial agent of \*\* before trituration to 5 micrometers or less, 10 micrometers or less, and 20 micrometers or less, respectively. it is 0.5% \*\*\*\*\* about these fines at a polycarbonate — the plate was created and shock resistance was measured by the same method as an example 1. The result is shown in Table 3.

[0020] Thus, to shock resistance, particle size was so good that it was fine, and it has checked that it had to be 10 micrometers or less.

[0021]

[Table 3]

粒 径	5 μm以下	10 μm以下	20 μm以下
添加量 [重量%]	0.5	0.5	0.5
耐衝撃性 (kg・cm/cm)	82.1	79.8	43.7

[0022]

[Effect of the Invention] since the antibacterial effect was able to be satisfied to the field with little discoloration, and it is the inorganic system antimicrobial agent of an antimicrobial agent, composition was fully able to be considered and endurance (water resistance, a hot water resistance, light-proof discoloration nature, washability, etc.) was raised by selecting carefully, without reducing the shock resistance of polycarbonate resin, stability of an antibacterial effect can be planned and the durability of an antibacterial effect also improves — it is a thing. Therefore, the place which contributes to development of industry as a polycarbonate resin product with which this invention solved the conventional trouble is size very much.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216999

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	KKH		C 0 8 L 69/00	KKH
C 0 3 C 3/17			C 0 3 C 3/17	
3/19			3/19	
C 0 8 K 3/22			C 0 8 K 3/22	
3/32			3/32	
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-48342

(22) 出願日 平成8年(1996)2月9日

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

(72) 発明者 伊藤 勇治

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 抗菌性を有するポリカーボネート樹脂製品

(57) 【要約】

【目的】 ポリカーボネート樹脂特性として本来持つ耐衝撃性を低下させることなく、変色が少ない領域で抗菌効果を満足させようとするものである。又、耐久性を向上させることによって、抗菌効果の安定性を図ろうとするものである。

【構成】  $P_2O_5$  : 40~55モル%、 $ZnO$  : 35~45モル%、 $Al_2O_3$  : 5~15モル%、 $B_2O_3$  : 1~10モル%のガラス組成物100重量部に対して $Ag_2O$ を0.3~1.0重量%含む抗菌剤を粒径10 $\mu m$ 以下の粉末で、ポリカーボネート樹脂に樹脂100g当たり0.3~1.0重量%の割合で添加することを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $P_2O_5$  : 40~55モル%、 $ZnO$  : 35~45モル%、 $Al_2O_3$  : 5~15モル%、 $B_2O_3$  : 1~10モル%のガラス組成物100重量部に対して $Ag_2O$ を0.3~1.0重量%含む抗菌剤を粒径10 $\mu m$ 以下の粉末で、ポリカーボネート樹脂に樹脂100g当たり0.3~1.0重量%の割合で添加することを特徴とする抗菌性を有するポリカーボネート樹脂製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネート樹脂製品に抗菌性を付与するためのものであり、さらには、抗菌剤として溶解性ガラスを用いるものである。

## 【0002】

【従来の技術】ここで、溶解性ガラスは、制御された溶解速度を持つように、ガラスの物理的、化学的特性を考慮して組成を調節したガラスの総称であり、抗菌性を有する銀、銅、亜鉛化合物等を含有させたものは、数時間から数年の任意の期間にわたって定められた一定速度で前記銀、銅、亜鉛イオンを溶出させることができるものとして知られている。そして、溶出した銀、銅、亜鉛イオンは、細菌や微生物の細胞壁へ吸着したり、細胞内に濃縮していわゆるオリゴジナーミー作用によって細菌や微生物の成育を阻害し、抗菌作用を発揮するものである。この溶解性ガラスは、抗菌剤を使用するあらゆる分野で利用されており、合成樹脂製品や繊維製品等に複合させることも行われている。この中で、ポリカーボネート樹脂は、非晶質エンブラで成形品として耐熱性に富み、吸湿性が小さく、また耐衝撃性が優れているため、シート、フィルム、パイプ、電気部品、携帯電話、照明器具、把手など、さまざまな樹脂製品として応用されている。そして、それらの製品は、日常生活の中で、直接手に触れたり、あるいは目にすることが多いものであるため、それらの製品に抗菌剤を複合させることによって抗菌性を付与させることが要求されてきている。複合方法として、さまざまな方法が開発されており、材料から練込んで製品化したり、製品に後加工で抗菌性の溶解性ガラスを付着させることも行われている。

【0003】ところが、この複合工程で抗菌剤の溶出、損失が起り、使用時に、既に効果が薄れていることがあったり、また場合によっては使用過程での消失が激しい等によって期待する効果期間より短期間で効果がなくなってしまうことがあった。それを解消するには、例えば、熱水、酸、アルカリ、漂白、光、機械的な力などに対する耐久性を向上させる必要があることになる。そこでこれらにかかわる工程での損失を最小限にし、使用時に十分抗菌効果が発揮できる樹脂製品とすると共に、その目的に合った抗菌剤の開発が必要とされてきている。

【0004】その一方で、ポリカーボネート樹脂のよう

に、成形加工温度が300℃以上と非常に高く、かつ機械特性として耐衝撃性が重要である樹脂に対しては、練り込み時の熱による変色及び耐衝撃性の低下防止のために、添加量をできるだけ減らす必要があるが、その分、抗菌効果が低下することとなっていた。従ってポリカーボネート樹脂においては樹脂特性を損なうことなく、かつ抗菌性をも満足させることは非常に難しかった。

【0005】また、従来からあるプラスチック成形用の無機抗菌剤としては、銀をゼオライトに担持した抗菌性ゼオライト、リン酸ジルコニウム、ハイドロアパタイト、シリカアルミナマグネシウムなどを担体としたもの、銀錯体をシリカゲルに吸蔵したものが挙げられる。これらの中で、銀系のものについては、少量で抗菌効果を有するものの、変色が大きく起こってしまい、高温の成形加工温度条件では、変色と抗菌性の両方を兼ね備えるものではなかった。亜鉛系のものについては、変色が起きないものの、満足するような抗菌性を得るためには、かなり多くの含有量を必要とし、それによって、耐衝撃性が極端に低下することとなっていた。

【0006】そして、本願出願人は先に、素材が溶解性ガラスの分野で、最も耐水性、耐熱水性、耐光変色性、耐洗浄性があり、しかも長期にわたり抗菌効果が持続するものとして、 $P_2O_5$  50モル%、 $MgO$  44モル%、 $Al_2O_3$  6モル%のガラス組成物100重量部に対して、 $Ag_2O$ を0.5~2重量%含むもの（特開平4-338129号公報参照）を提供したが、ポリカーボネート樹脂に添加させる場合の条件によっては練込み着色が大きいのという問題点があり、効果が不十分であることもあった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記したような従来の欠点を解決して、ポリカーボネート樹脂特性として本来持つ耐衝撃性を低下させることなく、変色が少ない領域で抗菌効果を満足させた樹脂製品を提供しようとするものである。また、耐久性を向上させることによって、抗菌効果の安定化を図ろうとするものである。

【0008】即ち、従来は、 $Al_2O_3$  6モル%にて耐久性、 $Ag_2O$ を0.5~2重量%含むことによって抗菌性を維持してきた。本発明ではさらに組成改良をして、 $Al_2O_3$ の増加や、さらに耐久性のある $ZnO$ を添加して耐酸性を増すことができた。また、 $Ag_2O$  1~2重量%では抗菌力は強いが、場合によって若干の変色が生じるため、全く変色を生じなく、若干の抗菌力のある $ZnO$ を極力含有させ、さらに、変色しない領域で、抗菌力を補強するために $Ag_2O$ を適正に含有した組成を提供し、その抗菌剤をポリカーボネート樹脂に適正に添加しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の抗菌性を有するポリカーボネート樹脂製品は、 $P_2O_5$  : 40~55モ



ル%、ZnO:35~45モル%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5~15モル%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1~10モル%のガラス組成物100重量部に対してAg<sub>2</sub>Oを0.3~1.0重量%含む抗菌剤を粒径10μm以下の粉末で、ポリカーボネート樹脂に樹脂100g当たり0.3~1.0重量%の割合で添加することを特徴とするものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】ここで、組成のポイントとなるのは、抗菌性と耐酸性を向上させるZnOと耐酸性を向上させるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を極力多く含むように少量のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のガラス構造をしっかりとさせたことである。しかも、ZnOの弱い抗菌力を補うために、変色しない範囲内でAg<sub>2</sub>Oを少量添加したことにある。

【0011】抗菌剤の粒径は、10μmより大きいと、耐衝撃性を低下させるためよくなく、望ましくは、5μm以下がよい。また、抗菌剤の樹脂への添加量は、樹脂100g当たり0.3~1.0重量%の割合で添加するのがよい。0.3重量%未満では、十分な抗菌効果が得られないからであり、逆に1重量%を越えると耐衝撃性が低下するためである。望ましくは、0.4~0.6重量%の割合で添加するのがよい。

【0012】次に抗菌剤の各組成範囲の限定理由を以下に示すと、ガラス組成中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が55モル%以上であると、微粉化する際に吸湿性が生じ、2次凝集により微粉砕が不可能となるからであり、逆に40モル%以下ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOの未熔融や失透が生じ、品質が不安定になるからである。ZnOが45モル%以上である\*

\*と、ZnOの未熔融や失透が生じるからであり、35モル%以下では耐酸性の低下と抗菌効果の低下のためである。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が15モル%以上であると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の未熔融や失透が生じるからであり、5モル%以下では耐酸性が低下してしまうからである。また、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が10モル%以上であると、耐酸性の低下につながるからであり、1モル%以下ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOの未熔融や失透が生じるからである。抗菌性の面からAg<sub>2</sub>Oは、ガラス組成物100重量部に対して0.3重量%~1.0重量%である必要がある。Ag<sub>2</sub>Oが1.0重量%以上であると、変色が生じるからであり、0.3重量%以下では抗菌効果が弱いからである。従って、これら耐久性を有する抗菌剤とすることで、添加量をできるだけ減らすことができ、それによって耐衝撃性をほとんど低下させることのない範囲でも変色及び抗菌性をも満足させることとなる。

#### 【0013】

##### 【実施例】

(実施例1)原料は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Oを調合し、表1のように実施例①及び比較例①の組成条件となるように約1300℃で熔融した。これをボールミルで粉碎し、5μmの粒径にした。また、比較例②と比較例③としてそれぞれAg-ゼオライト(Ag:2.5重量%)とZn-ゼオライト(Zn:10重量%)を用いた。

#### 【0014】

##### 【表1】

組 成 物	実施例①	比較例①	比較例②	比較例③
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [モル%]	47	—	Ag-ゼオライト (Ag:2.5重量%)	Zn-ゼオライト (Zn:10重量%)
ZnO [モル%]	39	30		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [モル%]	10	—		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [モル%]	4	60		
Na <sub>2</sub> O [モル%]	—	10		
Ag <sub>2</sub> O [重量%]	0.5	—		

【0015】表1の実施例①及び比較例①~③の抗菌剤をそれぞれポリカーボネート樹脂に樹脂100g当たり0.5重量%、1.0重量%及び1.5重量%添加した白色の成形プレートを作成し変色、抗菌テスト及び耐衝撃性を以下の要領で行った。なお、比較例②については、変色度合が大きかったため、1.5重量%については作成しなかった。

【0016】変色性は、練り込み時の褐色度合を目視で観察して変色の小さいものと大きいものと全く変色が認められないものの3段階にて評価し、また、ΔE(色

差)も測定した。一方で、抗菌性は、それぞれ大腸菌4×10<sup>5</sup>個/ml、黄色ブドウ球菌4×10<sup>5</sup>個/ml含有する1/50濃度普通ブイヨンプレートに滴下し、ラップして、35℃、24hr培養後、菌液を洗い出し、寒天培地にて培養後、生菌数を計数した。また、その判定をいずれの菌でも、1×10<sup>3</sup>個/ml未満のものを両方の菌で抗菌効果があるものとして○、それ以外を×として表示した。耐衝撃性は、JIS7110-1984硬質プラスチックのアイゾット衝撃試験(アイゾット、ノッチ付き、厚さ3.2mm)に基づいて測定

した。なお、抗菌剤を添加していない成形プレートの耐  
 衝撃性は、 $85.1 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ であった。それら  
 の結果を表2に示す。 \*

		実施例①			比較例①			比較例②		比較例③		
抗菌剤添加量(重量%)		0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.5
線込み時変色		小	小	大	なし	なし	なし	大	大	なし	なし	なし
$\Delta E$ (色差)		1.1	2.0	3.2	0.1	0.2	0.2	8.2	15.1	0.2	0.3	0.4
抗菌効果	大腸菌(菌/ml)	$<1 \times 10^4$	$<1 \times 10^4$	$<1 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$<1 \times 10^3$	$4 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	$4 \times 10^4$
	黄色ブドウ球菌(菌/ml)	$<1 \times 10^4$	$<1 \times 10^4$	$<1 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	$<1 \times 10^3$	$2 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$1 \times 10^4$
	判定	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×	×
耐衝撃性( $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ )		82.1	79.6	14.6	82.6	76.8	20.1	80.1	78.5	81.2	80.9	39.2

【0018】なお、耐衝撃性は、本条件によれば、 $75.0 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ を越えれば、実際の製品上、耐衝撃性が維持できているとみなすことができ、 $80.0 \text{ kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ を越えるのが望ましいと考えられている。以上のように、耐衝撃性が製品上、実質的に問題がなく、且つ抗菌性を満たし、また変色の影響が少ないものは、本実施例①のみであった。

【0019】(実施例2) 抗菌剤の粒径による耐衝撃性の影響を調べるため、実施例①と同種で粉碎前の抗菌剤を用いて、ボールミルにてそれぞれ $5 \mu\text{m}$ 以下、 $10 \times 30$

※ $\mu\text{m}$ 以下、 $20 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した。この微粉をポリカーボネートに0.5%練混んだプレートを作成し、実施例1と同様の方法で、耐衝撃性を測定した。その結果を表3に示す。

【0020】このように、耐衝撃性に対しては、粒径は細かいほどよく、 $10 \mu\text{m}$ 以下でなければならないことが確認できた。

【0021】

【表3】

粒 径	$5 \mu\text{m}$ 以下	$10 \mu\text{m}$ 以下	$20 \mu\text{m}$ 以下
添加量(重量%)	0.5	0.5	0.5
耐衝撃性( $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ )	82.1	79.8	43.7

【0022】

【発明の効果】ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性を低下させることなく、変色が少ない領域で抗菌効果を満足させることができ、また、抗菌剤の無機系抗菌剤で、組成を十分に検討し、厳選することにより耐久性(耐水性、耐熱水性、耐光変色性、耐洗浄性等)を向上させること★

★ができたので、抗菌効果の安定性を図ることができるものであり、抗菌効果の持続性も向上するものである。よって、本発明は従来の問題点を解決したポリカーボネート樹脂製品として産業の発達に寄与するところは極めて大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C08K 3/38  
3/40

識別記号

庁内整理番号

F I

C08K 3/38  
3/40

技術表示箇所